

⑤ Int. Cl. ⑥ 日本分類
B 01 j 11/56 13(9) G 111
C 10 g 17 B 22
C 01 b 1/18 14 C 41

⑨ 日本国特許庁

⑪ 特許出願公告

昭48-26596

特 許 公 報

⑭ 公告 昭和48年(1973)8月13日

発明の数 2

(全7頁)

1

⑮ スチーム・リホーミング触媒及びその製法

⑯ 特 願 昭42-66320

⑰ 出 願 昭42(1967)10月17日

優先権主張 ⑱ 1966年10月20日 ⑲ フラ 5
ンス国 ⑳ 80690

㉑ 1967年3月1日 ㉒ フランス
国 ㉓ 96921

㉔ 発 明 者 ミシエル・セネ

フランス国サン・ナザイル44リ 10
ユ・ド・ラ・ベイクス33

同 ビエール・ローノール

フランス国ドゥアイ59リュ・サ
ン・エロワ14

同 ジャック・クイベル

フランス国パリ市15区リュ・ド・
ジャベル86

同 ジャン・ギニエ

フランス国ムードン92リュ・デ・
カブシヌ4

同 ジャン・オー・セー

フランス国サン・ナザイル44リ
ユ・ビル・マルタン21

㉕ 出 願 人 ソシエテ・シミク・ド・ラ・グラ

ンド・パロワス・アゾット・エ・ 25
プロデュイ・シミク

フランス国パリ市7区リュ・コニ
ヤック・ジャイ8

㉖ 代 理 人 弁理士 金丸義男 外1名

発明の詳細な説明

本発明は新規な安定性のある触媒に関し、特に
軽油のように350℃以下の沸点をもつ高級炭化
水素又は不飽和高級炭化水素のスチーム・リホー
ミングに利用できる触媒及びその製法に関するも 35
のである。

炭化水素のスチーム・リホーミングを工業的に

2

実施するには、種々の困難があり、特にそのうち
でも、触媒内に生じて触媒を損傷させるカーボン・
ブラックの形成から生ずる支障は重要である。

そのための種々な解決法が提案されてきたが、
その一つの方法では、初めから天然ガスの処理用
に意図された触媒については、カーボン・ブラン
クの形成の恐れを軽減するような促進剤の添加に
より触媒を増強するものである。このような促進
剤のうちには、アルカリ金属、特にカリウムが知
られており、これは種々な形で触媒に配合される。

アルカリ促進剤が水に易溶性である場合には、
含浸により触媒に配合するのが普通である。この
配合は触媒の有効成分を生成する金属酸化物を還
元する前に行うのが好ましい。アルカリ促進剤が
水に不溶性である逆の場合には、このアルカリ化
合物を乾燥前の触媒に配合する。従来既知の触媒
は一般には耐火性の担体を活性金属の可溶性塩で
含浸(例えば懸濁することによつて)させ、次に
炉過、水洗及び乾燥し、次に例えば400~500
20℃で焼成することによつて収得される。

このような既知の種類の触媒を用いると、数日
間操業した後には、促進剤が反応混合物により連
行されて触媒を去ることが認められる。それより
後期になると、触媒の機械的耐久性をもたして
いる触媒成分の1つ又はそれ以上が触媒から除か
れ、さらに管内、特に管群の中でカーボンの分離
と形成によつて沈析するようになる。

本発明の目的は従来の触媒に比べて反応条件の
変化に対して抵抗性が秀れており且つ従来の短所
30を解消できるような触媒を提供するにある。

本発明の触媒の秀れた抵抗性は触媒の含む耐火
性成分の性質と、カーボン・ブラックの形成を助
けないという触媒の表面状態の性質とによつて得
られるものである。

リホーミング用の触媒では、石灰、ジルコニア、
マグネシア、酸化鉄、酸化クロムがきわめて重要
なものであることが認められた。

3

従つて第1の本発明によると、 $0.02 \sim 1 \text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積に対応するような低い多孔度をもつ結晶学的な構造で結合した、活性金属としての酸化ニッケルと耐火性担体の酸化物との間隙型固溶体よりなり、しかも前記の耐火性担体の酸化物は、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム及び酸化鉄よりなる酸化物の混合物からなり、しかも場合によつては酸化カルシウム及び/又は二酸化ジルコンをも含んでおり、さらに前記の固溶体組成物は5~20重量%の酸化ニッケルと、50~60重量%の酸化マグネシウムと、1.5~5重量%の酸化鉄と多くとも20重量%の酸化アルミニウムとを含むことよりなる、 $0.02 \sim 1 \text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積値で表わされるような低い多孔度をもち、 350°C 以下の沸点をもつ高級メタン系炭化水素又は不飽和炭化水素のスチーム・リホーミング用の安定な触媒を提供するものである。

本明細書に言う「間隙型の固溶体」とは次のことを意味するものである。即ち本発明により得られる触媒組成物は結晶構造をもつた真の化合物であつて、X線回折試験によつて明らかにされるように、活性金属であるニッケルと担体又は支持体である耐火性の酸化物とは物理化学的、結晶学的結合を形成してニッケルは結晶構造中に組み込まれている。従つて高温での焼結によつてニッケル原子は耐火性酸化物の結晶格子間隙に拡散しているので、得られる固溶体はどんなに高倍率に拡大してもニッケル金属と耐火性酸化物とは区別できない。固溶体によつて構成されている触媒組成物では活性金属と支持体とは一体となつていて、活性金属を支持体から分離することはできない。最終的に得られる目的の触媒組成物はその全体が固溶体の状態にあるのである。

本発明の好ましい実施形式では、触媒はクロム及びカリウムのような安定剤元素を含むことができる。これらの安定剤元素は、酸化クロムとして表わしてクロムの含量が0.4~2重量%となるような量で触媒に配合できる。カリウムは水酸化カリウムとして配合するのが好ましく、カリウム含量は多くとも2%、なるべく0.1~0.5重量%、特に0.2~0.4%である。

カリウムの一部又は全部の代りにアルカリ土類金属例えばバリウムを用いることができる。この場合、本発明の触媒ではバリウム含量はバリウム

4

として計算して2%以下、なるべく1%の領域である。このバリウムはカーボン・ブラックの形成を阻止する上に特に重要な働きをする。しかし、カリウムとバリウムとの2つの元素が同時に触媒に存在してもよい。

また触媒が酸化ナトリウムを含むことができ、酸化ナトリウムの含量は1%以下、なるべく0.2~0.5%である。

酸化鉄のうちで4/3酸化鉄 Fe_3O_4 が大部分を占めると、触媒の収縮が増大して多孔度を左右する。 Fe_3O_4 含量と Fe_2O_3 含量との比が3の領域にあると特に有利である。この比が1又は1以下であるような組成をもつ触媒に比べて、同じ調製温度でも収縮が5%ほど多く起り得るからである。

1~3%の量で酸化チタンを配合するとカーボン沈着を阻止するのに好ましいことも認められた。

本発明の触媒のこの特性は、重質の炭化水素を処理する場合にも、あるいは激しいクラッキングを促進するように熱の移動速度をきわめて高くした場合にも特に有利である。

本発明の別の実施形式によると、ニッケル含量を低く、すなわち酸化ニッケルとして計算して5~10%にすることができる。このような触媒は、ニッケル含量の高い触媒に比べて活性が小さいけれども、重質の炭化水素の処理には有利である。

本発明の触媒は、単一の工程、即ち成分の乾式混合と高温焼結とによつて調製される。先ず酸化物の形態のニッケルは乾燥状態で耐火性の酸化物及びその他の担体成分並びに場合によつてはアルカリ金属酸化物の如きカーボンブラック形成を減少させるような促進剤と緊密に混和させ、次いでこの混和物を少くとも 1300°C 以上で焼結させるものである。この焼結により間隙型固溶体よりなる触媒を得る。本発明の触媒はその成分全てが酸化物であり、その組成は酸化ニッケル5~20重量%、酸化マグネシウム50~60重量%、酸化鉄1.5~5重量%であり、またアルミナ20重量%以下であるものである。

従つて第2の本発明によると、 $0.02 \sim 1 \text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積値で表わされるような低い多孔度をもつ結晶学的な構造で結合した、活性金属としての酸化ニッケルと耐火性担体の酸化物との間隙型固溶体よりなり、前記の耐火性担体の酸化物は酸化マグネシウム、酸化アルミニウム及び酸化鉄よ

5

りなる酸化物の混合物からなりしかも場合によつては酸化カルシウム及び／又は二酸化ジルコンを含んでおり、さらに前記の固溶体組成物は5〜20重量%の酸化ニッケルと50〜60重量%の酸化マグネシウムと1.5〜5重量%の酸化鉄と多くとも20重量%の酸化アルミニウムとを含むことよりなる。350℃以下の沸点をもつ高級メタン系炭化水素又は不飽和炭化水素のスチーム・リホーミング用の安定な触媒の製造法において、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム及び酸化鉄よりなる酸化物の混合物であつて場合によつては酸化カルシウム及び／又は二酸化ジルコンをも含む酸化物の混合物とニッケル化合物とを混合し、少くとも1300℃に等しい温度で該混合物を焼結させて固溶体を得ることよりなり、しかも前記の混合成分の割合は、混合物が、酸化ニッケルとして計算して5〜20重量%の前記ニッケル化合物と50〜60重量%の酸化マグネシウムと1.5〜5重量%の酸化鉄と多くとも20重量%の酸化アルミニウムとを含むような割合であることを特徴とする、 $0.02 \sim 1 \text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積値に相当する低い多孔度をもつ炭化水素のスチーム・リホーミング用の安定な触媒の製造法を提供するものである。触媒の直線収縮率は27%の程度である。

本発明の触媒が著るしい安定性をもつのは、触媒の中で相結合している種々の成分元素の間に平衡状態が成立しているという事実によるものである。過剰の成分元素は焼結時にガス状で逃散している。この焼結調製法によると、触媒の成分元素の間で結合が行われるようになり、この結合によつて、リホーミング反応による触媒の大きな膨張の破壊力に対して抵抗性が触媒に附与される。そして、この焼結調製法で得られた結合は単なる含浸法で得られた結合に比べて著るしい利点を有する。

しかも、この焼結調製法によると、触媒の抵抗性を与えるのに好ましい作用をもつ酸化マグネシウムの大量を触媒に配合できると共に、効果的な耐火性担体を提供するが触媒の多孔度を増大させないで或る割合の酸化アルミニウムも配合できるのである。

本発明の新しい焼結された触媒の表面は焼結によつてその多孔度が制限されており、カーボン・ブラックの形成を促進することがない。本発明の

6

触媒の非常に多孔度が小さいという構造がカーボン・ブラックの沈着を抑えるのである。

焼結は触媒の比表面積に影響するものである。触媒中で相結合した成分元素が結晶学的な構造であることを考えに入ると、ほぼ $0.02 \sim 1 \text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積が最も有利であることが認められた。焼結に当つて、用いることが困難な温度と反応条件の下でも、比表面積及び多孔度分布は変化せず、きわめて均一のままである。

本発明の焼結された触媒は、炭化水素のリホーミング処理に特に適するものであり、ことにリホーミングすべき炭化水素ガスの入口帯域内に空気を存在させながら又は存在させずに1〜6のスチーム比($\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{C}}$ モル比)を用い、加圧下に特に1〜

70バールの実効圧力の下で300〜500℃程度の温度で反応を開始させるリホーミング処理に適する。出口における残留の炭化水素含量を減らす意図で加えられる空気の量はナフサの1ℓ当りに $0.01 \sim 0.5 \text{ m}^3$ の空気量であるのが好ましい。

本発明の焼結された触媒はベルギー特許669644号(1965年9月15日)に示された触媒と一緒にリホーミングの入口帯域で用いることができる。

本発明の触媒は、リホーミング反応器で使用することをボン・ブラックの形成する危険によつて制限されない。操作の誤り、例えばスチームの不足によつてカーボン・ブラックが形成されても、過熱スチームを通すことによつてカーボン・ブラックは解消できる。必要ならば、過熱スチームに少量の空気を入れることができ、しかも入れても触媒を損わない。

次に本発明を実施例によつて説明するが、本発明はこれに限定されるものでない。

35 実施例 1

少くとも1300℃の高温で下記の成分を焼結して触媒塊の中に拡つた固溶体によつて各成分を相結合させることにより2種の触媒A及び触媒Bを作る。

得られた触媒A及びBの比表面積値はそれぞれ $0.63 \text{ m}^2/\text{g}$ (測定誤差 $\pm 10\%$)及び $0.58 \text{ m}^2/\text{g}$ (測定誤差 $\pm 10\%$)である。

この2つの焼結触媒は次の重量%組成を有するものである。

	7	8	
	触媒 A	触媒 B	※ この組成で全体を100%にする残余の成分は酸化チタンと酸化バナジンであり、時には非常に少量のシリカも入る。
NiO	15	15	実施例 2
MgO	52.34	56	5 実施例1の触媒Aを用いて沸点40~140℃
Al ₂ O ₃	15.12	20	で2P・P・mの硫黄分を含む軽油留分(平均分子式C _{6.17} H _{14.20})をリホーミング処理する。この処理試験の条件及び結果を次の第1表に記載する。
ZrO ₂	1.52	1.5	
CaO	7.69	2	
Fe ₂ O ₃	3.38	0.7	
Fe ₃ O ₄	0.95	1	
CrO ₃	0.47	0.7	
KOH	2	2	※ 10

第 1 表

軽油の流速(ℓ/時)	45	50	60	60
硫黄の水素添加用のN ₂ +3H ₂ の流速(m ³ /時)(標準状態)	7	12	3	0
H ₂ Oの補正流速(m ³ /時)(標準状態)	180	180	218	180
スチーム比 ($\frac{H_2O}{C}$ モル比)	3.8	3.5	3.4	2.8
反応管の入口圧力(バール)	30	29.2	29.1	29.1
反応管中の圧力降下(バール)	1	1.1	1.1	1.1
反応管の入口温度(℃)	520	520	520	525
反応管の平均表面温度(℃)	870	880	865	860
流出ガスの組成(乾燥ガスとして計算)(%)				
CO	9.5	10.8	9.7	11.5
CO ₂	14.5	12.5	14.6	13.4
CH ₄	7.5	7.15	7.3	8.7
C ₂ H ₆	0.6	0	0.5	0.9
H ₂	66.4	67.8	67.5	65.5
N ₂	1.5	1.75	0.4	0
流出ガスの対応の出口温度(℃)	780	790	780	780

実施例 3

1700ℓの触媒を収容する実効長さ6.5mの管40本よりなる工業用反応器で10バールの圧力下でリホーミングを行つた。管の最初の3mの40範囲には実施例1の触媒Aが入れてあり、管の残余の部分にはベルギー特許第669644号の触媒が入れてある。

3P・P・mの硫黄を含む軽油について行つた

試験条件と試験結果を次に示す。

軽油の流速(ℓ/時)	1100
N ₂ +3H ₂ の流速(m ³ /時)	80
空気の流速(m ³ /時)	100
スチーム比($\frac{H_2O}{C}$)	4
入口圧力(バール)	10
圧力降下(バール)	1.4

9

入口温度(℃) 320
 管の平均表面温度(℃) 850
 流出ガス(乾燥ガスとして計算して)の組成(%)

CO	15.4
CO ₂	8.75
CH ₄	4.95
C ₂ H ₆	0.90
C ₂ H ₄	0.20
H ₂	65.55
N ₂	4.25

ガスの出口温度(℃) 810

実施例1で作られた触媒Aは何らの支障なく3000時間(5)にわたって働いた。その後分析のために触媒を取出して調べたが、カーボンを含まず、そのKOH成分とシリカ又は補助剤を損失していず、さらに触媒の物理構造は不変のままであることが認められた。カーボン・ブラックを故意に形成させるためにスチームの導入を数回止めたが、何れの時にもスチームと少量の空気とを通過させること(10)によつて、沈析したカーボンの全部を除くことができた。このカーボンの除去は圧力降下を観ることによつて検査した。

実施例1で作られた触媒Bを用いた場合には、これはその化学組成と物理構造に劣化を示すことなく4000時間(25)にわたって作用した。

実施例 4

酸化ニッケル、酸化鉄、特に43酸化鉄Fe₃O₄及び耐火性酸化物の混合物から触媒Cを作る。すなわち可溶性の塩の形の酸化クロムと、水酸化カリウムの形の酸化カリウムとを水に溶かして更に(30)他の酸化物を加えてペーストを作る。このペーストをペレット、環又は円筒に成形した後に、1300℃以上の高温でこの触媒組成物を焼結した。成分元素のすべてが固溶体として完全に結合した時には、直線収縮率は24%である。(35)

この触媒Cは次の重量%組成をもつものである。

NiO	15	
MgO	50	
Al ₂ O ₃	20	
ZrO ₂	1.5	40
CaO	7	
Fe ₂ O ₃	1	
Fe ₃ O ₄	3	
CrO ₃	0.5	

10

TiO	1.4
K ₂ O	0.4
Na ₂ O	0.2

この触媒C(比表面積:0.21m²/g測定誤

5 差±10%)を用いて2P・P・mの硫黄分を含み沸点40~140℃の軽油留分(平均分子式C_{6.17}H_{14.20})を30バールの圧力下でリホーミングした。実施例2と同等の結果が得られた。軽油の流速を45ℓ/時、スチーム比(H₂O/C)(10)を3.8、入口温度を520℃、出口温度を780℃にした場合に、流出ガスの組成はガスとして計算して次の如くであつた。

CO	9.5%
CO ₂	14.5%
CH ₄	7.5%
C ₂ H ₆	0.6%
H ₂	66.4%
N ₂	1.5%

軽油の流速を60ℓ/時、スチーム比を3.4とした場合には、流出ガスの組成は次の如くであつた。

CO	11.5%
CO ₂	13.4%
CH ₄	8.7%
C ₂ H ₆	0.9%
H ₂	65.5%
N ₂	0

触媒Cは触媒A及び触媒Bに比べて30%だけ寿命が増大しており、劣化することなく25000時間(30)作用した。

実施例 5

次の組成をもつ触媒Dを作つた。(比表面積:0.16m²/g測定誤差±10%)

NiO	15%
MgO	51.8%
Al ₂ O ₃	19%
ZrO ₂	1.5%
CaO	7%
Fe ₂ O ₃	1%
Fe ₃ O ₄	3%
CrO ₃	0.5%
BaO	1%
Na ₂ O	0.2%

触媒Cを用いた場合と同じ条件、すなわち流速、

11

温度、圧力及びスチーム比について先の実施例と同じ条件下で触媒Dを用いて、前と同様な軽油をリホーミングしたが、触媒Cの場合と実質的に同じ結果を得た。触媒Dは反応条件に対して非常に抵抗性を持ち、この抵抗性は触媒A、B、Cに比べて約20%大きいものであつた。

実施例 6

実施例4と同様に高温で焼結することによつて次の組成をもつ触媒Eを作つた。(比表面積：

0.18 m²/g 測定誤差 ±10%)

NiO	6 %
MgO	60 %
Al ₂ O ₃	20 %
ZrO ₂	1.5 %
CaO	7.4 %
Fe ₂ O ₃	1 %
Fe ₃ O ₄	3 %
CrO ₃	0.3 %
K ₂ O	0.4 %
Na ₂ O	0.2 %

この触媒Eを用いて重質の炭化水素のリホーミング処理を行つた。この炭化水素の流速は45 l/時、リホーミング反応管の入口圧力は30バール、スチーム比H₂O/Cは3.8、入口温度は520℃、出口温度は780℃であつた。こうして得られた流出ガスの組成は次の如くである。

CO	9.5 %
CO ₂	13 %
CH ₄	15 %
C ₂ H ₆	0.6 %
H ₂	60.4 %
N ₂	1.5 %

比較試験例

活性金属と耐火性酸化物との焼結によつて得られる本発明の触媒が炭化水素のスチーム・リホーミングに有効であることを証明するために、米国特許第3205182号に記載された触媒と比較試験を行うものである。

米国特許第3205182号に記載された触媒は担体をニッケルによつて浸透処理してから煏焼する従来法によつて調製されたものである。すなわち、この触媒はニッケルを弱い物理的結合によつて担体と接触状態に保っているものである。しかるに本発明の触媒は活性金属と耐火性酸化物と

12

を固溶体の結晶構造に組込んで結合させているものである。

本明細書の実施例3によつて、実施例1で作られた本発明の触媒Aは3000時間操作を行つた後でも全くカーボン・ブラックの沈着がおこらなかつたことが確認されている。また本発明の触媒Bについても操作4000時間後でもその組成に物理的及び化学的劣化を示さなかつたことが確認されている。さらにまた実施例4によつて本発明の触媒は劣化することなく25000時間操作し得たことが証明されている。

しかるに米国特許第3205182号に記載される触媒の最長操作時間は3カ月即ち2150時間にすぎない。一方では本発明の触媒は25000時間即ち約33カ月間の操作でも化学的にも物理的にも全く劣化を示さず、触媒の活性が長期間に亘つて持続するものであり、従つて本発明の触媒が従来の触媒よりも極めて優れていることは明らかである。

20 ⑤特許請求の範囲

1 0.02~1 m²/gの比表面積に対応するような低い多孔度をもつ結晶学的な構造で結合した、活性金属としての酸化ニッケルと耐火性担体の酸化物との間隙型固溶体よりなり、しかも前記の耐火性担体の酸化物は、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム及び酸化鉄よりなる酸化物の混合物からなり、しかも場合によつては酸化カルシウム及び/又は二酸化ジルコンをも含んでおり、さらに前記の固溶体組成物は5~20重量%の酸化ニッケルと、50~60重量%の酸化マグネシウムと、1.5~5重量%の酸化鉄と多くとも20重量%の酸化アルミニウムとを含むことによりなる、0.02~1 m²/gの比表面積値で表わされるような低い多孔度をもち、350℃以下の沸点をもつ高級メタン系炭化水素又は不飽和炭化水素のスチームリホーミング用の安定な触媒。

2 0.02~1 m²/gの比表面積値で表わされるような低い多孔度をもつ結晶学的な構造で結合した、活性金属としての酸化ニッケルと耐火性担体の酸化物との間隙型固溶体よりなり、前記の耐火性担体の酸化物は酸化マグネシウム、酸化アルミニウム及び酸化鉄よりなる酸化物の混合物からなりしかも場合によつては酸化カルシウム及び/又は二酸化ジルコンを含んでおり、さらに前記の固

13

溶体組成物は5～20重量%の酸化ニッケルと50～60重量%の酸化マグネシウムと1.5～5重量%の酸化鉄と多くとも20重量%の酸化アルミニウムとを含むことよりなる、350℃以下の沸点をもつ高級メタン系炭化水素又は不飽和炭化水素のスチーム・リホーミング用の安定な触媒の製造法において、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム及び酸化鉄よりなる酸化物の混合物であつて場合によつては酸化カルシウム及び／又は二酸化ジルコンをも含む酸化物の混合物とニッケル化合物とを混合し、少くとも1300℃に等しい温度で該混合物を焼結させて固溶体を得ることにより、しかも前記の混合成分の割合は、混合物が酸化ニッケルとして計算して5～20重量%の前

14

記ニッケル化合物と50～60重量%の酸化マグネシウムと1.5～5重量%の酸化鉄と多くとも20重量%の酸化アルミニウムとを含むような割合であることを特徴とする、 $0.02 \sim 1 \text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積値に相当する低い多孔度をもつ炭化水素のスチーム・リホーミング用の安定な触媒の製造法。

⑤引用文献

10 特 公 昭34-5413

ベルギー国特許 642061

ベルギー国特許 680438

英国特許 914423

英国特許 936186(クラス1(i))